

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-207113

(43)Date of publication of application : 07.08.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 09-013578

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1997

(72)Inventor : HAGI MASAYUKI
TAMAOKI JUNICHI
ARAI TAKESHI
FUKUDA HIROYUKI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner for developing an electrostatic latent image excellent in flowability and not causing defective cleaning in spite of fine spherical particles by incorporating two kinds of specified inorg. fine particles.

SOLUTION: Toner particles contg. at least a colorant and a binder resin are mixed with additives to obtain the objective toner for developing an electrostatic latent image. The volume average particle diameter of the toner particles is $3-7\mu\text{m}$, the shape factor(SF1) of the toner particles represented by the equation $\text{SF1}=[100 \times (\text{max. length})^2]/[4 \times (\text{area})]$ is 100-130 and the additives are hydrophobic inorg. particles A having 5-70nm number average particle diameter and inorg. particles B including $\leq 20\%$ by number of particles each having $\leq 1,000\text{nm}$ particle diameter. In the equation, max. length means the mean value of the max. lengths in the projected images of the toner particles and area means the mean value of the projection areas of the toner particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-13138

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.07.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-207113

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08
9/087

G 0 3 G 9/08

3 7 4

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-13578

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月28日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 葉木 雅之

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 玉置 順一

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 新井 健

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 小粒径球形トナーでありながらクリーニング不良の発生しない静電潜像現像用トナーを提供すること。また、流動性および転写性に優れ、繰り返し使用時の感光体へのトナー成分の付着の問題やベタ画像中の白抜けの問題を解決した静電潜像現像用トナーを提供すること。また、フルカラー画像形成に適した静電潜像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも着色剤およびバインダー樹脂を含有してなるトナー粒子に、外添剤を混合添加してなる静電潜像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子の体積平均粒径が3～7 μmで、トナー粒子の形状係数が100～130であり、前記外添剤として個数平均粒径が5～70 nmで疎水性の無機微粒子Aと、個数平均粒径が80～800 nmで1000 nm以上の粒子の含有量が20個数%以下である無機微粒子Bとを含有する静電潜像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも着色剤およびバインダー樹脂を含有してなるトナー粒子に、外添剤を混合添加してなる静電潜像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子の体積平均粒径が $3\sim 7\mu\text{m}$ で、下記式(1)；

$$SF1 = \{100\pi \times (\text{最大長})^2\} / \{4 \times (\text{面積})\} \quad (1)$$

(式中、最大長はトナー粒子の投影像における最大長の平均値を、面積はトナー粒子の投影面積の平均値を表す。)で示されるトナー粒子の形状係数SF1の値が100～130であり、前記外添剤として個数平均粒径が $5\sim 70\text{nm}$ で疎水性の無機微粒子Aと、個数平均粒径が $80\sim 800\text{nm}$ で 1000nm 以上の粒子の含有量が20個数%以下である無機微粒子Bとを含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項2】 前記無機微粒子Aの添加量がトナー粒子に対して0.8重量%以上であり無機微粒子Bの添加量がトナー粒子に対して0.5～5重量%であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項3】 前記トナー粒子が水系媒体中で造粒された粒子であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項4】 前記トナー粒子が、重合性単量体を含むトナー組成物を水系媒体中に造粒し、この粒子中の重合性単量体を重合させることにより得られたトナー粒子であることを特徴とする請求項3記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項5】 前記トナー粒子が、バインダー樹脂とこれを溶解可能な有機溶剤とを含むトナー組成物を水系媒体中に造粒し、この粒子中から有機溶剤を除去することにより得られたトナー粒子であることを特徴とする請求項3記載の静電潜像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電潜像担持体上に形成された静電潜像を現像するための静電潜像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、感光体等の静電潜像担持体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像し、このトナー像を記録紙等の記録部材上に転写する画像形成方法は複写機、プリンター、ファクシミリ等に幅広く用いられており、また複数色のカラートナーを重ね合わせることで多色画像を再現するフルカラー画像形成装置にも採用されている。

【0003】このように種々の画像形成装置に用いられる静電潜像現像用トナーには、それに応じて様々な特性が要求されている。例えば、デジタル方式の画像形成装置においては、多階調画像再現方式として面積階調方式やレーザー強度変調方式が採用されているが、優れた階

調画像再現を行うにはいずれの方式においてもトナーに高い流動性が必要とされるが、特にレーザー強度変調方式ではレーザー強度変調による潜像の電荷量の変化に対応したトナー付着量変化により階調再現を行うため、より高い流動性が必要である。また、フルカラー画像形成装置においては各色のトナーを多重転写するためトナーに優れた転写性能が必要である。トナーの転写性を向上させるためには、トナーの静電潜像担持体に対する付着性を小さくする必要があり、それにはトナーの粒子形状を球形化させることやトナー粒子表面に無機微粒子を付着させることが有効である。

【0004】また、フルカラートナーでは各色のトナーの混色により色再現を行うため透光性が必要とされ、その結果トナー粒子に用いられるバインダー樹脂にはシャープメルトな熔融特性が必要となる。ところがこのような特性を有するトナーは耐刷時の現像装置内でのストレス等が原因となってトナー凝集が生じ易く、ベタ画像中にこの凝集物が原因となる白抜けが発生し易いという問題がある。

【0005】さらに、フルカラートナーではハーフトーンの階調性や粒状性(キメ)に対する要求がモノクロ画像の場合よりも高いため、トナー粒子を小粒径化する必要がある。ところが小粒径化するとより熱やストレス等に弱くなって凝集が生じやすくなり、また流動性やクリーニング性も低下する傾向がある。さらにトナー粒子の小粒径化によって静電潜像担持体に対するトナー粒子の付着力も強くなるため転写性も低下してしまう。

【0006】従って、上述した特性を満足させるには種々の技術的な問題が存在する。例えば、画質および転写性を向上させるため小粒径球形トナー粒子を使用した場合、球形トナー粒子がクリーニングブレードをすり抜けて拭き残しが生じ、これが画像ノイズとなってしまふ。また、このような小粒径球形トナー粒子の流動性や転写性をより向上させるためにシリカ微粒子やチタニア微粒子等の外添剤を多量に使用すると、トナーに添加された外添剤の量が増加するため、クリーニングブレードを通過して感光体表面に固着する外添剤の量も増加し、この外添剤が核となってこれに他のトナー成分がクリーニングの際にすそを引くように固着して感光体への固着(BS)の問題が顕著になってしまう。BSが発生しないように上記外添剤の量を減らすと流動性が不十分になるばかりでなく、耐刷時の現像装置内でのストレス等が原因となってトナー凝集が生じ、ベタ画像中の白抜けの問題が生じてしまふ。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した問題を解決した静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0008】即ち、本発明は、画質や転写性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0009】また、本発明は、流動性に優れ、小粒径球形トナーのクリーニング不良の問題および静電潜像担持体へのトナー成分の付着の問題を解決した静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0010】また、本発明は、フルカラー画像形成に適した静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも着色剤およびバインダー樹脂を含有してなるトナー粒子に、外添剤を混合添加してなる静電潜像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子の体積平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ で、下記式(1)；

$$SF1 = \{100\pi \times (\text{最大長})^2\} / \{4 \times (\text{面積})\} \quad (1)$$

(式中、最大長はトナー粒子の投影像における最大長の平均値を、面積はトナー粒子の投影面積の平均値を表す。)で示されるトナー粒子の形状係数SF1の値が $100 \sim 130$ であり、前記外添剤として個数平均粒径が $5 \sim 70 \text{ nm}$ で疎水性の無機微粒子Aと、個数平均粒径が $80 \sim 800 \text{ nm}$ で 1000 nm 以上の粒子の含有量が 20 個数%以下である無機微粒子Bとを含有する静電潜像現像用トナーに関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、小粒径化された球形トナー粒子に特定の外添剤を使用することにより、上述した問題が解決できることを見出したものである。

【0013】本発明においては、体積平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲にあり、且つ上記式(1)で示される形状係数SF1が $100 \sim 130$ であるトナー粒子を使用する。体積平均粒径が $7 \mu\text{m}$ より大きくなるとフルカラー画像における階調再現性やキメを向上させるという効果が十分に得られなくなり、 $3 \mu\text{m}$ より小さいと画像形成装置における取扱い(飛散等)が困難になる。また、SF1が 130 より大きくなるとトナーを小粒径化した際に転写不良が発生し易くなり、また流動性も低下する。好ましいトナー粒子は体積平均粒径が $4 \sim 7 \mu\text{m}$ であり、またSF1が $103 \sim 125$ 、より好ましくは $105 \sim 120$ のものである。

【0014】なお、上記形状係数SF1は、例えばトナーの 1000 倍に拡大した走査型電子顕微鏡写真を用いてそのトナー撮像 100 個を無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェイスを介して画像解析装置(Luzex III; ニコレ社製)に導入して解析を行い上記(1)式より算出して得られた値である。また、トナーの体積平均粒径はコールターカウンターマルチサイザーII(コールター社製)を用いて測定した。

【0015】一方、上述したトナー粒子は小粒径で球状の形状を有しているため、その形状に起因して流動性は向上しているが、フルカラートナーとして使用するには

まだ不十分であり、さらにこのトナー粒子は小粒径化により凝集性が低下している。このため本発明においては個数平均粒径(平均1次粒径)が $5 \sim 70 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 60 \text{ nm}$ で疎水性の無機微粒子Aを外添剤として使用する。無機微粒子Aとしてはシリカ、チタニア、アルミナ等を単独あるいは2種以上併用して使用可能である。無機微粒子Aのトナー粒子に対する添加量は、 $0.8 \sim 3.0$ 重量%、好ましくは $1.0 \sim 2.5$ 重量%、より好ましくは $1.2 \sim 2.0$ 重量%である。 0.8 重量%より少ないと上記トナー粒子の流動性や凝集性を十分に向上させることができず、ハーフ画像のキメが低下したり、トナー凝集による画像の白抜けの問題が生じてしまう。一方、 3.0 重量%より多くなるとBSが発生しやすくなり、これを防止するために必要となる後述する無機微粒子Bの添加量も多くなるためコストアップになり好ましくない。

【0016】好ましい無機微粒子Aとしては個数平均粒径が $5 \sim 40 \text{ nm}$ 、より好ましくは $5 \sim 30 \text{ nm}$ であり、また疎水化度が 50 以上のものである。無機微粒子Aの添加量に対して流動性を効果的に向上させる観点から、無機微粒子Aとして1種の微粒子を用いる場合は個数平均粒径 $5 \sim 40 \text{ nm}$ のものを使用する必要がある、また2種以上の微粒子を併用する場合にも個数平均粒径 $5 \sim 40 \text{ nm}$ のものを使用することが好ましい。

【0017】無機微粒子Aを表面処理するための疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコンオイル、シリコンワニス等が使用可能である。シランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等が使用可能であり、シリコンオイルとしては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等が使用可能である。

【0018】上記トナー粒子に無機微粒子Aを外添したトナーは流動性および凝集性が改善されているが、その一方で無機微粒子Aを 0.8 重量%以上添加しているため、無機微粒子Aの添加が原因となるBSの問題が生じてしまう。また、上記トナー粒子は小粒径で球状であるためクリーニング不良(拭き残し)が生じやすいという

問題もある。これらの問題を解消するために、本発明においては個数平均粒径が80~800nm、好ましくは100~700nm、より好ましくは150~600nmで、1000nm以上の粒子の含有量が20個数%以下、好ましくは10個数%以下である無機微粒子Bをトナー粒子に外添混合する。さらに好ましくは800nm以上の粒子の含有量が20個数%以下、好ましくは10個数%以下であるものである。このような無機微粒子Bを使用することにより、小粒径球形トナー粒子の拭き残しの問題、無機微粒子Aの添加によって生じるBSの問題を感光体の傷の発生等の弊害を伴うことなく解消することができる。これは無機微粒子Bがクリーニングブレードでその他の微粒子の通過を阻止する優れた特性を有するためであると考えられる。

【0019】無機微粒子Bの個数平均粒径が80nmより小さいとトナー粒子の拭き残し防止やBS防止の効果が不十分となり、800nmより大きいとトナー粒子表面から脱離しやすくなってトナー粒子表面に付着して存在させることが困難になるとともに感光体を傷付け易くなる。また、1000nm以上の粒子の含有量が20個数%より多くなると、トナー中においてトナー粒子表面に付着保持されずに遊離して存在する無機微粒子Bが増加してしまい上記効果が低下する。また、個数平均粒径が800nmより大きい場合や1000nm以上の粒子の含有量が20個数%より多い場合には、透光性カラートナーとして使用した際にトナーの透光性に影響を及ぼしたり、また、繰り返し画像形成を行った場合のブレードクリーニング時に、あるいはフルカラー画像形成装置等では転写ドラムによる押圧転写時に感光体を傷つけ易くなる。

【0020】無機微粒子Bとしては、シリカ、チタニア、アルミナ、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化クロム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の微粒子を単独であるいは2種以上併用して使用可能である。好ましい無機微粒子はルチル型のチタニアあるいはチタン酸ストロンチウムである。特に好ましいものはチタン酸ストロンチウムで、上記個数平均粒径を有する焼結凝集体粒子を含有しているものである。この焼結凝集体粒子はチタン酸ストロンチウムの1次粒子の焼結凝集体で葡萄の房状の形状を有している。

【0021】無機微粒子Bはトナー粒子に対して0.3~5.0重量%、好ましくは0.5~3.0重量%添加する。添加量が0.3重量%より少ないとBS防止の効果やカブリ防止等の効果が不十分となり、5重量%より多いと特に特性面での影響はないもののコストアップにつながり、また添加量が多くなりすぎるとカラートナーの透光性を低下させる恐れがあるためである。

【0022】なお、無機微粒子Bは前記疎水化剤やアミノカップリング剤、アミノシリコンオイル等で表面処

理されていてもよい。

【0023】トナー粒子に対する上記無機微粒子AおよびBの外添処理はヘンシェルミキサー等の混合機を用いて混合することにより行うことができる。

【0024】本発明において、トナー粒子の製造方法は従来よりトナー粒子の製法として公知の方法により得ることができ限定されるものではないが、粉碎法ではその製法上トナーを小粒径化すると微小粒子の含有量が多くなってしまふこと、およびトナー粒子形状が不定形となるためこれを球形化する処理が必要となること等から好ましくない。従って、本発明では特に水系媒体等の湿式中で造粒されたトナー粒子を用いることが好ましい。湿式中で造粒されたトナー粒子としては、例えば、重合性単量体を含有するトナー組成物を水系媒体中に懸濁造粒し、この粒子中の重合性単量体を重合させることにより得られたトナー粒子、あるいはバインダー樹脂とこれを溶解可能な疎水性有機溶剤とを含有するトナー組成物を水系媒体中に懸濁造粒し、この粒子中から有機溶剤を除去することにより得られたトナー粒子等が挙げられる。また、このように湿式中でトナー粒子を得る際にトナー組成物として芯および被覆層を形成する材料を含有させて得られるカプセルトナー粒子も使用可能である。

【0025】上記重合性単量体を含有するトナー組成物を水系媒体中に懸濁造粒し、この粒子中の重合性単量体を重合させる方法に使用可能な重合性単量体としてはビニル系の単量体が使用可能であり、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-クロルスチレン等のスチレンまたはスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-(メチル)ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸*n*-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル)ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エス

テル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等が挙げられる。

【0026】また、重合開始剤としては油溶性の重合開始剤が使用でき、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系の重合開始剤、ベンゾイルパーオキシaid、メチルエチルケトンパーオキシaid、イソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキシaid等の過酸化物系の重合開始剤等が挙げられる。

【0027】また、水系媒体中に懸濁された粒子の安定化を図るために分散安定剤を添加してもよく、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、トラガント、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等の界面活性剤、その他アルギン酸塩、カゼイン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、水酸化チタン、金属酸化物等が挙げられる。

【0028】上記バインダー樹脂とこれを溶解可能な疎水性有機溶剤とを含有するトナー組成物を水系媒体中に懸濁造粒し、この粒子中から有機溶剤を除去する方法に使用できるバインダー樹脂としては、公知のものを使用することができ、例えばスチレン系樹脂、アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレート等のアクリル系樹脂、スチレン-アクリル系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、アミド系樹脂等を挙げることができ、これらを単独でまたは混合して使用することができる。また、上述した分散安定剤を使用してもよい。

【0029】このようなトナー粒子はバインダー樹脂および着色剤以外に、荷電制御剤、ワックス等の所望の添加剤を含有していてもよい。

【0030】本発明のトナーに用いる着色剤としては、公知のものを使用することができ特に限定されるものではない。着色剤の含有量はバインダー樹脂100重量部に対して2~15重量部が好ましい。

【0031】荷電制御剤としては、公知の荷電制御剤を使用することができ、特に限定されるものではない。また、カラートナーに用いる荷電制御剤はカラートナーの色調、光透過性に悪影響を及ぼさない無色、白色あるいは淡色の荷電制御剤が使用可能であり、例えばサリチル

酸誘導体の亜鉛錯体等のサリチル酸金属錯体、カリックスアレン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩系化合物等の荷電制御剤を使用することが好ましい。上記サリチル酸金属錯体としては例えば特開昭53-127726号公報、特開昭62-145255号公報等に記載のものが、カリックスアレン系化合物としては例えば特開平2-201378号公報等に記載のものが、有機ホウ素化合物としては例えば特開平2-221967号公報等に記載のものが、また含フッ素4級アンモニウム塩系化合物としては例えば特開平3-1162号公報等に記載のものが使用可能である。このような荷電制御剤を添加する場合は、結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5.0重量部使用することが好ましい。

【0032】本発明のトナーは、キャリアと混合して用いる2成分現像剤用トナーとして、またキャリアを使用しない1成分現像剤用トナーとして使用可能である。

【0033】本発明のトナーと組み合わせる使用キャリアとしては、従来より二成分現像剤用のキャリアとして公知のものを使用することができ、例えば、鉄やフェライト等の磁性体粒子からなるキャリア、このような磁性体粒子を樹脂で被覆してなる樹脂コートキャリア、あるいは磁性体微粉末を結着樹脂中に分散して成るバインダー型キャリア等を使用することができる。これらのキャリアの中でも、被覆樹脂としてシリコン系樹脂、オルガノポリシロキサンとビニル系単量体との共重合樹脂(グラフト樹脂)またはポリエステル系樹脂を用いた樹脂コートキャリアを使用することがトナーズペント等の観点から好ましく、特にオルガノポリシロキサンとビニル系単量体との共重合樹脂にイソシアネートを反応させて得られた樹脂で被覆したキャリアが、耐久性、耐環境安定性および耐スペント性の観点から好ましい。上記ビニル系単量体としてはイソシアネートと反応性を有する水酸基等の置換基を有する単量体を使用する必要がある。また、キャリアの体積平均粒径は20~100 μ m、好ましくは20~60 μ mのものを使用することが高画質の確保とキャリアかぶり防止の観点から好ましい。

【0034】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

【0035】(トナー粒子1の製造) スチレン170重量部、n-ブチルアクリレート30重量部、シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)10重量部、スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体(85:5:10、重量平均分子量58000)5重量部、パラフィンワックス(融点70℃)40重量部、荷電制御剤(サリチル酸クロム錯体:E-81:オリエン化学工業社製)5重量部、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)10重量部、を混合して

重合性組成物を得た。次いで水酸化磷酸カルシウム4重量%を分散させた水性媒体1200重量部に上記重合性組成物を投入し、TKオートホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて15分間攪拌して、水性媒体中に約5 μ mの重合性組成物の微粒子を分散させた。その後窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃まで昇温し10時間反応させた。冷却後、塩酸により水酸化磷酸カルシウムを溶解した後、ろ過/水洗を繰り返し行った。その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径4.9 μ mのトナー粒子1を得た。このトナー粒子1の形状係数SF1は107であった。

【0036】（トナー粒子2の製造）スチレン165重量部、n-ブチルアクリレート35重量部、シアン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）13重量部、ポリエステル樹脂（ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物/テレフタル酸から得られたポリエステル樹脂、重量平均分子量7000、酸価13KOHmg/g）9重量部、パラフィンワックス（融点70℃）60重量部、荷電制御剤（サリチル酸クロム錯体：E-81：オリエント化学工業社製）2重量部、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）10重量部、を混合して重合性組成物を得た。次いで水酸化磷酸カルシウム4重量%を分散させた水性媒体1200重量部に上記重合性組成物を投入し、TKオートホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて15分間攪拌して、水性媒体中に約6 μ mの重合性組成物の微粒子を分散させた。その後窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃まで昇温し10時間反応させた。冷却後、塩酸により水酸化磷酸カルシウムを溶解した後、ろ過/水洗を繰り返し行った。その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径6.1 μ mのトナー粒子2を得た。このトナー粒子2の形状係数SF1は105であった。

【0037】（トナー粒子3の製造）スチレン165重量部、n-ブチルアクリレート35重量部、シアン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）13重量部、ポリエステル樹脂（ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物/テレフタル酸から得られたポリエステル樹脂、重量平均分子量7000、酸価13KOHmg/g）9重量部、パラフィンワックス（融点70℃）60重量部、荷電制御剤（サリチル酸クロム錯体：E-81：オリエント化学工業社製）2重量部、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）10重量部、を混合して重合性組成物を得た。次いで水酸化磷酸カルシウム4重量%を分散させた水性媒体1200重量部に上記重合性組成物を投入し、TKオートホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて15分間攪拌して、水性媒体中に約6 μ mの重合性組成物の微粒子を分散させた。その後窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃まで昇温し10時間反応させた。得られたスラリーを、これと同体積の直径1mmのガラスビーズのメディアとともに湿

式メディア型分散機に導入して1分間処理した。冷却後350 μ mのメッシュでガラスビーズを除去し、その後塩酸により水酸化磷酸カルシウムを溶解した後、ろ過/水洗を繰り返し行った。その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径5.8 μ mのトナー粒子3を得た。このトナー粒子3の形状係数SF1は123であった。

【0038】（トナー粒子4の製造）ポリエステル樹脂（ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物/ビスフェノールAエチレンオキシド付加物/フマル酸/テレフタル酸から得られたポリエステル樹脂、軟化点100℃、ガラス転移点が58℃、酸価3.5KOHmg/g）100重量部をトルエン400重量部に溶解した溶液と、シアン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）6重量部と、荷電制御剤（サリチル酸亜鉛錯体：E-84：オリエント化学工業社製）2重量部とをボールミルに入れ3時間混合分散させて着色樹脂溶液を得た。得られた着色樹脂溶液100重量部をTKオートホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて攪拌し、ここに水酸化磷酸カルシウム3.5重量%を分散させ且つラウリル硫酸ナトリウム0.1重量%を溶解させた水性媒体を徐々に添加した。水性媒体を約150重量部添加したところで転相が生じた。この時点で水性媒体の添加を止めさらに10分間攪拌した。攪拌終了後、65℃、80mmHgの条件下でトルエンを除去し、塩酸により水酸化磷酸カルシウムを溶解した後、ろ過/水洗を繰り返し行った。その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径5.1 μ mのトナー粒子4を得た。このトナー粒子4の形状係数SF1は112であった。

【0039】（トナー粒子5の製造）スチレン-アクリル共重合樹脂（スチレン/n-ブチルアクリレートから得られたスチレン-アクリル共重合樹脂、軟化点75.3℃、ガラス転移点40.5℃）100重量部、シアン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）6重量部、ポリエステル樹脂（ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物/テレフタル酸/ドデセニル無水コハク酸から得られたポリエステル樹脂、軟化点110℃、ガラス転移点63℃、酸価10KOHmg/g）15重量部、ポリプロピレンワックス（ビスコール550P；三洋化成社製）5重量部を混合した後、混合物を2軸押出混練機で混練し冷却後粉碎した。この粉碎物40重量部、スチレン50重量部、n-ブチルアクリレート15重量部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル2.5重量部を混合して重合性組成物を得た。次いで水酸化磷酸カルシウム4重量%を分散させた水性媒体560重量部と上記重合性組成物240重量部をTKオートホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて5℃で2分間攪拌した。次に窒素雰囲気下で攪拌しながら85℃まで昇温し10時間反応させた。冷却後、塩酸により水酸化磷酸カルシウムを溶解した後、ろ過/水洗を繰り返し行った。

その後、粒子の乾燥を行った後、風力分級機で分級して体積平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ で外殻がポリエステルであるトナー粒子5を得た。このトナー粒子5の形状係数SF1は108であった。

【0040】(トナー粒子6~7の製造)トナー粒子4の製造で用いたポリエステル樹脂とマゼンタ顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)とを樹脂:顔料が7:3の重量比になるように加圧ニーダーに仕込み混練した。得られた混練物を冷却後フェザーミルにより粉碎し顔料マスターバッチを得た。

【0041】上記ポリエステル樹脂93重量部、上記顔料マスターバッチ10重量部、荷電制御剤(サリチル酸亜鉛錯体:E-84:オリエント化学工業社製)2重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、混合物を2軸押出混練機で混練した。得られた混練物を冷却した後、フェザーミルで粗粉碎、ジェットミルで微粉碎し、さらに風力分級機で分級し、微粉碎および分級条件の調整により体積平均粒径が $3.1\mu\text{m}$ で形状係数SF1が157のトナー粒子6、体積平均粒径が $5.3\mu\text{m}$ で形状係数SF1が161のトナー粒子7および体積平均粒径が $7.4\mu\text{m}$ で形状係数SF1が168のトナー粒子8を得た。

【0042】(キャリア製造例)攪拌器、コンデンサー、温度計、窒素導入管、滴下装置を備えた容量500mlのフラスコにメチルエチルケトンに100重量部仕込んだ。別に窒素雰囲気下80℃でメチルメタクリレート36.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5.1重量部、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランを58.2重量部および1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)を1重量部を、メチルエチルケトン100重量部に溶解させて得られた溶液を2時間にわたり反応容器中に滴下し5時間熟成させた。

【0043】得られた樹脂に対して、架橋剤としてイソホロンジイソシアネート/トリメチロールプロパンアダクト(NCO%=6.1%)をOH/NCOモル比率が1/1となるように調整した後メチルエチルケトンで希釈して固形比3重量%であるコート樹脂溶液を調整した。

【0044】コア材として焼成フェライト粉F-300(体積平均粒径: $50\mu\text{m}$ 、パウダーテック社製)を用い、上記コート樹脂溶液をコア材に対する被覆樹脂量が1.5重量%になるようにスピラコーター(岡田精工社製)により塗布・乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オープン中にて160℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き $106\mu\text{m}$ と $75\mu\text{m}$ のスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振とう器を用いて解砕し、樹脂被覆キャリアを得た。

【0045】(実施例1)上記で得られたトナー粒子1に対して、疎水性チタニア微粒子(平均1次粒径30nm

のアナターゼ型チタニア微粒子をn-ブチルトリメトキシシランで疎水化処理したもの、疎水化度60)1.5重量%と、チタン酸ストロンチウム微粒子(個数平均粒径500nm、1000nm以上の粒子の含有量10個数%)1.5重量%をヘンシェルミキサーで混合しトナー1を得た。

【0046】(実施例2)実施例1において、チタン酸ストロンチウム微粒子として個数平均粒径200nm、1000nm以上の粒子の含有量0個数%のものを使用する以外は同様にしてトナー2を得た。

【0047】(実施例3)実施例1において、チタン酸ストロンチウム微粒子に代えてルチル型チタニア微粒子(個数平均粒径400nm、1000nm以上の粒子の含有量5個数%)を使用する以外は同様にしてトナー3を得た。

【0048】(実施例4)実施例1において、チタン酸ストロンチウム微粒子に代えてシリカ微粒子(個数平均粒径500nm、1000nm以上の粒子の含有量10個数%)を使用する以外は同様にしてトナー4を得た。

【0049】(実施例5)実施例1において、疎水性チタニア微粒子として平均1次粒径15nmのアナターゼ型チタニア微粒子をn-ブチルトリメトキシシランで疎水化処理した微粒子(疎水化度60)を使用する以外は同様にしてトナー5を得た。

【0050】(実施例6)実施例1において、疎水性チタニア微粒子に代えて疎水性シリカ微粒子(平均1次粒径20nmのシリカ微粒子をヘキサメチルジシラザンで疎水化処理したもの、疎水化度60)を使用する以外は同様にしてトナー6を得た。

【0051】(実施例7)実施例1において、疎水性チタニア微粒子の添加量を0.7重量%に変更し、さらに平均1次粒径50nmのアナターゼ型チタニア微粒子をn-ブチルトリメトキシシランで疎水化処理した疎水化度60の疎水性チタニア微粒子0.8重量%を添加する以外は同様にしてトナー7を得た。

【0052】(実施例8)実施例1において、トナー粒子2を使用すること以外は同様にしてトナー8を得た。

【0053】(実施例9)実施例1において、トナー粒子3を使用すること以外は同様にしてトナー9を得た。

【0054】(実施例10)実施例1において、トナー粒子4を使用すること以外は同様にしてトナー10を得た。

【0055】(実施例11)実施例1において、トナー粒子5を使用すること以外は同様にしてトナー11を得た。

【0056】(比較例1)疎水性チタニア微粒子の添加量を0.5重量%にすること、およびチタン酸ストロンチウム微粒子を添加しないこと以外は実施例1と同様にしてトナー12を得た。

【0057】(比較例2)比較例1において、疎水性チ

タニア微粒子の添加量を1.5重量%にすること以外は同様にトナー13を得た。

【0058】(比較例3)実施例1において、チタン酸ストロンチウム微粒子として個数平均粒径1000nm、1000nm以上の粒子の含有量50個数%のものを使用する以外は同様にトナー14を得た。

【0059】(比較例4)実施例1において、トナー粒子6を使用すること以外は同様にトナー15を得た。

【0060】(比較例5)実施例1において、トナー粒子7を使用すること以外は同様にトナー16を得た。

【0061】(比較例6)実施例1において、トナー粒子8を使用すること以外は同様にトナー17を得た。

【0062】(現像剤の調整)トナー1~17を上記製造例で得られたキャリアと、トナー混合比が5重量%となるように混合して現像剤を調整した。これらの現像剤についてデジタルフルカラー複写機CF900(ミノルタ社製)を用いてN/N環境下(25℃、50%)でB/W15%の画像を5000枚耐刷し、以下の評価を行った。結果を表1に示す。

【0063】(凝集性(白抜け))各現像剤について、CF900を用いてN/N環境下でB/W15%の画像を5000枚耐刷した。耐刷後A3の紙上に全面ベタ画像(ID=1.2)を3枚画出し、以下の基準で評価を行い3枚の平均値を評価結果とした。評価基準は、ベタ画像中に2mm²以上の大きさでベタ画像のIDの1/2以下のIDの画像ムラ(白抜け)が発生している場合を×、上記白抜けは発生していないが画像中に0.3μm程度の凝集物の核が観察されその周囲の画像濃度が若干低下している部分が画像中に3個以上認められるものを△、3個未満であるものを○、全く生じていないものを◎とした。

【0064】(階調性(ハーフトーン画像のキメ))0~256階調のグラデーションパターンを作成して、ハ

イライト部からベタ部までザラツキ感のない均一な画像が得られているものを○、ハイライト部においてザラツキ感はあるものの実用上問題のないものを△、中間濃度域からハイライト部においてザラツキ感やムラが生じているものを×として評価した。

【0065】(クリーニング拭き残し)耐刷後の有機感光体上を目視観察した際にクリーニングブレードをすり抜けたトナー粒子の付着が見られないものを○、若干トナー粒子の付着は見られるものの画像上にはノイズが見られないものを△、トナー粒子の付着が見られ画像上にもノイズが生じているものを×として評価した。

【0066】(感光体上のトナー成分の固着(BS))耐刷後の有機感光体上の目視観察による評価および電子顕微鏡観察による評価、および耐刷後のベタ画像の目視観察による評価を行った。電子顕微鏡観察によっても感光体上に外添剤の固着が認められなかったものを◎、電子顕微鏡観察では感光体上に外添剤の固着が認められるものの、目視観察では外添剤の固着が認められず、また画像ノイズも発生していないものを○、目視観察で感光体上に外添剤やトナー成分の固着が認められるものの画像ノイズの生じていないものを△、目視観察で感光体上に外添剤やトナー成分の固着が認められ、画像上にもこれがノイズとして認められるものを×とした。

【0067】(感光体傷)耐刷後の有機感光体表面の目視評価を行い、感光体表面に傷がないものを○、感光体表面が薄く曇ったように見えるものを△、感光体表面に引っ掻き傷が見られるものを×として評価した。

【0068】(転写性)転写性についてはデジタル複写機(Di30;ミノルタ社製)を用いて感光体上にパッチパターンを現像し、これを転写紙に転写した直後にこの転写紙を抜き取り、感光体上のトナー付着量に対する転写紙上のトナー付着量の割合を転写効率とし、転写効率95%以上を◎、90%以上95%未満を○、85%以上90%未満を△、85%未満を×として評価した。

【0069】

【表1】

	トナー	凝集性	転写性	階調性	クリーニング性		
					拭残し	BS	感光体傷
実施例1	1	○	○	○	○	◎	○
実施例2	2	○	○	○	○	○	○
実施例3	3	○	○	○	○	○	○
実施例4	4	○	○	○	○	◎	○
実施例5	5	○	○	○	○	◎	○
実施例6	6	○	○	○	○	◎	○
実施例7	7	○	○	○	○	◎	○
実施例8	8	◎	◎	○	○	◎	○
実施例9	9	○	△	○	○	◎	○
実施例10	10	○	○	○	○	◎	○
実施例11	11	○	○	○	○	◎	○
比較例1	12	×	×	×	×	○	○
比較例2	13	○	△	○	×	×	○
比較例3	14	○	○	○	△	△	×
比較例4	15	×	×	○	○	◎	○
比較例5	16	△	×	○	○	◎	○
比較例6	17	○	△	△	○	◎	○

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、画質や転写性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することができる。

【0071】また、本発明によれば、流動性に優れ、小粒径球形トナーのクリーニング不良の問題および静電潜

像担持体へのトナー成分の付着の問題を解決した静電潜像現像用トナーを提供することができる。

【0072】また、本発明によれば、フルカラー画像形成に適した静電潜像現像用トナーを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 福田 洋幸

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 6 部門第 2 区分
 【発行日】平成 13 年 12 月 26 日 (2001. 12. 26)

【公開番号】特開平 10-207113
 【公開日】平成 10 年 8 月 7 日 (1998. 8. 7)
 【年通号数】公開特許公報 10-2072
 【出願番号】特願平 9-13578
 【国際特許分類第 7 版】
 G03G 9/08
 9/087
 【F I】
 G03G 9/08 374

384

【手続補正書】
 【提出日】平成 13 年 6 月 25 日 (2001. 6. 25)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更

$$SF1 = \{100\pi \times (\text{最大長})^2\} / \{4 \times (\text{面積})\} \quad (1)$$

(式中、最大長はトナー粒子の投影像における最大長の平均値を、面積はトナー粒子の投影面積の平均値を表す。)で示されるトナー粒子の形状係数 SF1 の値が 100~130 であり、前記外添剤として個数平均粒径が 5~70 nm で疎水性の無機微粒子 A と、個数平均粒径が 80~800 nm で 1000 nm 以上の粒子の含有量が 20 個数% 以下である無機微粒子 B とを含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項 2】 前記無機微粒子 A の添加量がトナー粒子に対して 0.8 重量% 以上であり無機微粒子 B の添加量がトナー粒子に対して 0.5~5 重量% であることを特徴とする請求項 1 記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 3】 前記トナー粒子が水系媒体中で造粒され

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも着色剤およびバインダー樹脂を含有してなるトナー粒子に、外添剤を混合添加してなる静電潜像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子の体積平均粒径が 3~7 μm で、下記式 (1) ;

た粒子であることを特徴とする請求項 1 記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 4】 前記無機微粒子 A の個数平均粒径が 5~40 nm であり、前記無機微粒子 B の個数平均粒径が 100~700 nm であることを特徴とする請求項 1~請求項 3 の何れか 1 項に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 5】 前記無機微粒子 A がシリカ、チタニアおよびアルミナからなる群から選択される少なくとも 1 種であり、前記無機微粒子 B がルチル型チタニアおよびチタン酸ストロンチウムからなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1~請求項 4 の何れか 1 項に記載の静電潜像現像用トナー。